

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-20607

(43) 公開日 平成8年(1996) 1月23日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 8 F 4/654  
10/00

識別記号

MFG

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平6-179629

(22) 出願日 平成6年(1994) 7月7日

(71) 出願人 000002071

チッソ株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号

(72) 発明者 上井 俊弘

千葉県市原市辰巳台東2丁目19番地38

(72) 発明者 橋 正躬

千葉県市原市根田698番地の2

(72) 発明者 齋藤 純

千葉県君津市笠師2丁目20番3号

(74) 代理人 弁理士 野中 克彦

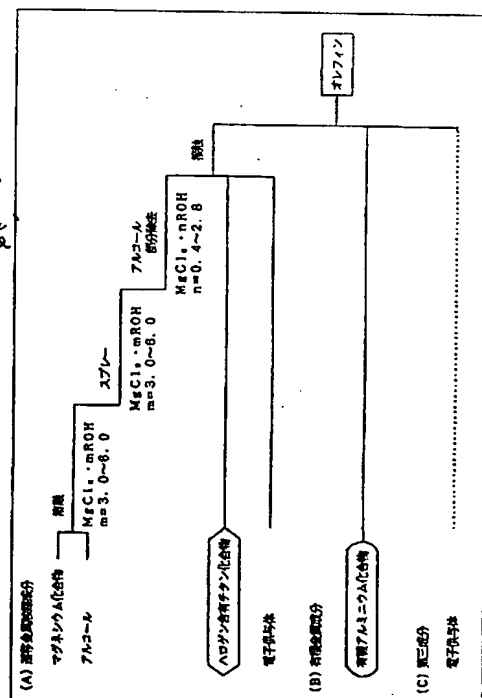
(54) 【発明の名称】 オレフィン重合触媒成分用担体の製造方法

(57) 【要約】 *触媒成分用担体*

【目的】 オレフィンの気相重合に好適な、耐破砕性に優れオレフィン重合触媒成分の製造に適した、担体の製造方法の提供。

【構成】 特定組成のマグネシウム化合物とアルコールの溶融混合物 (A) をスプレーし、アルコールの蒸発なしに特定組成の固体成分 (B) を得た後、固体成分 (B) からアルコールを部分的に除去して特定組成、特定X線回折スペクトルを有する固体成分 (C) を得、オレフィン重合触媒成分用担体とする。

【効果】 同様に製造した  $MgCl_2 / ROH$  モル比が所定の範囲外にある担体と比較して気相重合試験による微粉重合体重量%が、0.02以下と極めて良好であった。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 マグネシウム化合物とアルコールの混合物(A)を溶融状態でスプレー塔内にスプレーし、この際スプレー塔内をアルコールの実質的な蒸発なしに固体成分(B)が得られる温度に冷却することにより固体成分(B)を得た後、該固体成分(B)からアルコールを部分的に除去してオレフィン重合触媒成分用担体である固体成分(C)を得る方法において、①混合物(A)および固体成分(B)の組成式が $MgCl_2 \cdot mROH$  (但し、Rは炭素数1~10のアルキル基を示し、 $m=3.0 \sim 6.0$ である。)で示され、かつ②固体成分(C)の組成式が、 $MgCl_2 \cdot nROH$  (但し、Rは炭素数1~10のアルキル基を示し、 $n=0.4 \sim 2.8$ である。)で示され、更に③固体成分(C)のX線回折スペクトルにおいて、固体成分(B)のX線回折スペクトルと比較して、回折角 $2\theta=7 \sim 8$ 度に新規なピークの発生がないこと、もしくは発生しても該新規ピークの強度が、該固体成分(C)のX線回折スペクトルの回折角 $2\theta=8.5 \sim 9$ 度に存在する最大ピークの強度以下であることを特徴とするオレフィン重合触媒成分用担体の製造方法。

【請求項2】 マグネシウム化合物が無水塩化マグネシウムである請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】 アルコールが一般式 $ROH$  (ここでRは炭素数1~10のアルキル基を示す。)で示される飽和一価アルコールである請求項1に記載の製造方法。

【請求項4】 固体成分(C)の平均粒径が $10 \sim 300 \mu m$ である請求項1に記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はオレフィン重合触媒成分用担体の製造方法に関する。さらに詳しくは、オレフィン重合触媒成分の製造に担体として使用した場合、気相(共)重合に好適な、比較的粒径が大きく球形で、しかも重合時での耐破砕性に優れた、オレフィンの(共)重合触媒成分の製造が可能な担体の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 オレフィン重合用触媒成分としては、近年、マグネシウム化合物を担体とするいわゆる担持型触媒成分が公知であり、重合活性に優れた性能を示す数多くの技術が開示されている。このような担持型触媒成分においては、担体の形状を制御することにより、担持型触媒成分粒子およびオレフィン重合体の形状を制御することが望ましく、その方法もいくつか知られてはいる。一方オレフィンを重合するプロセスとしては、近年、従来の重合溶媒を使用するスラリー重合プロセスに比較して、安全性が高く、省資源、省エネルギープロセスである気相重合プロセスが採用されてきている。ところが、オレフィンの気相重合に好適な、比較的粒径が大きく球形で、しかも重合時での耐破砕性に優れた担持型触媒成

分の製造に適した担体としては不十分なものが多い。特に耐破砕性が十分でないと得られるオレフィン重合体粒子の微粉が多くなり、重合器壁に微粉重合体が付着する問題や、粉体流動特性が悪化し重合器内からのオレフィン重合体の排出が困難になる等の運転上の問題が発生してしまう。

【0003】 従来技術の一つとして、担体成分の溶融物を適当な油中に乳化して球状溶融粒子を形成させ、次いでこれを冷却した炭化水素媒体中に添加して急速に固化させて得られた担体を用いる方法(特開昭55-135102号公報、特開昭55-135103号公報、特開昭56-67311号公報)がある。該方法は一定程度改良された形状の担持型触媒成分が得られるものの、オレフィンの気相重合用触媒成分としては大粒径で球状なものが得にくいことから不十分なものであった。

【0004】 別な方法として、特開昭49-65999号公報、特開昭52-38590号公報、特開昭58-45206号公報、特開昭57-198709号公報、特開昭59-131606号公報、特開昭63-289005号公報では、マグネシウム化合物の水あるいはアルコール溶液を加熱窒素気流中にスプレーし、生成した液滴から水あるいはアルコールを加熱窒素により蒸発させて、得られた担体を用いる方法を開示している。また、特表昭63-503550号公報には塩化マグネシウム、アルコールおよび電子供与体の混合物を溶融状態で、不活性液状流体で冷却したチャンバー中にスプレーし、溶剤の蒸発なしに得られた担体を用いる方法が示されている。上記のスプレー法による担体は比較的大粒径であるが、引き続いてハロゲン化チタン処理を実施すると担体が壊れて微粒子が生成するといった問題や、該担体を用いて得られたオレフィン重合触媒成分は、球状化と重合時での耐破砕性、重合活性といった面で不十分なものであるという課題を有していた。

【0005】 一方、本出願人は先に特開平3-119003号公報(以後、先の発明ということがある。)においてマグネシウム化合物とアルコール混合物を溶融状態でスプレーし、アルコールの実質的な蒸発なしに球形の固体成分を得た後、該固体成分からアルコールを部分的に除去して球状担体を得、しかる後該担体とハロゲン含有チタン化合物および電子供与体を接触させて最終のオレフィン重合触媒成分を得る方法を開示している。該方法によれば球状で大粒径のオレフィン重合触媒成分が得られるが、オレフィンの気相重合に用いた場合、重合時での耐破砕性の点で更に改良が望まれるものであった。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 上記したように、従来技術の方法で得られる担体を用いて製造されたオレフィン重合触媒成分は、気相重合に適した、形状が良好で、比較的大粒径であり、しかも重合時での耐破砕性に優れた、且つオレフィン重合体を高重合活性で得られるとの

要求性能をいずれも満足するオレフィン重合触媒成分としては不十分であるとの課題を有していた。

【0007】本発明者らは、上記従来技術の有する課題を解決し、オレフィンの気相（共）重合に適したオレフィン重合触媒成分製造用担体の製造方法について発明すべく鋭意研究した。その結果、先の発明を改良し、特定の組成式で示されるマグネシウム化合物とアルコールの溶融混合物を冷却したスプレー塔内にスプレーし、アルコールの実質的な蒸発なしに固体成分を得た後、特定の条件下において該固体成分からアルコールを特定量除去して、特定のX線回折スペクトルを有する固体成分を担体として使用する場合には上記従来技術の有する課題を解決することを見だし、この知見に基づいて本発明に至った。

【0008】上記の説明から明らかなように本発明の目的は、オレフィン重合触媒成分の製造に担体として使用した場合、気相（共）重合に好適な、比較的粒径が大きく球形で、しかも重合時での耐破砕性に優れ、且つ高重合活性でオレフィン（共）重合体を得られる、といった性能を有するオレフィン重合触媒成分の製造が可能である担体の製造方法を提供するにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、以下の（１）ないし（４）の各構成を有する。

（１） マグネシウム化合物とアルコールの混合物

（Ａ）を溶融状態でスプレー塔内にスプレーし、この際スプレー塔内をアルコールの実質的な蒸発なしに固体成分（Ｂ）が得られる温度に冷却することにより固体成分（Ｂ）を得た後、該固体成分（Ｂ）からアルコールを部分的に除去してオレフィン重合触媒成分用担体である固体成分（Ｃ）を得る方法において、①混合物（Ａ）および固体成分（Ｂ）の組成式が $MgCl_2 \cdot mROH$ （但し、 $R$ は炭素数１～１０のアルキル基を示し、 $m=3.0 \sim 6.0$ である。）で示され、かつ②固体成分（Ｃ）の組成式が $MgCl_2 \cdot nROH$ （但し、 $R$ は炭素数１～１０のアルキル基を示し、 $n=0.4 \sim 2.8$ である。）で示され、更に③固体成分（Ｃ）のX線回折スペクトルにおいて、固体成分（Ｂ）のX線回折スペクトルと比較して、回折角 $2\theta=7 \sim 8$ 度に新規なピークの発生がないこと、もしくは発生しても該新規ピークの強度が、該固体成分（Ｃ）のX線回折スペクトルの回折角 $2\theta=8.5 \sim 9$ 度に存在する最大ピークの強度以下であることを特徴とするオレフィン重合触媒成分用担体の製造方法。

（２）マグネシウム化合物が無水塩化マグネシウムである前記（１）に記載の製造方法。

（３）アルコールが一般式 $ROH$ （ここで $R$ は炭素数１～１０のアルキル基を示す。）で示される飽和一価アルコールである前記（１）に記載の製造方法。

（４）固体成分（Ｃ）の平均粒径が $10 \sim 300 \mu m$ で

ある前記（１）に記載の製造方法。

【0010】本発明の構成について以下詳述する。本発明において使用されるマグネシウム化合物は、無水塩化マグネシウムであり、市販品に含まれる程度の微量の水を含むものであってもよい。また使用するアルコールは、一般式が $ROH$ （ $R$ は炭素数１～１０のアルキル基を示す。）で表せるアルコールである。具体的には、メタノール、エタノール、１-プロパノール、２-プロパノール、２-メチル-２-プロパノール、１-ブタノール、２-ブタノール、２-メチル-１-ブタノール、２-メチル-２-ブタノール、３-メチル-１-ブタノール、１-ペンタノール、２-ペンタノール、３-ペンタノール、１-ヘキサノール、２-ヘキサノール、３-ヘキサノール、２-エチルヘキサノール、１-オクタノール、２-オクタノール、１-ノナノール、１-デカノール等を挙げることが出来る。これらの中では、エタノールが最も好ましい。またこれらのアルコールを２種類以上混合して使用することも可能である。

【0011】本発明の方法においては、まず塩化マグネシウムとアルコールの混合物（Ａ）を溶融状態にする。塩化マグネシウムとアルコールの混合量比は、組成式 $MgCl_2 \cdot mROH$ （但し、 $R$ は炭素数１～１０のアルキル基を示す。）において $m$ が $3.0 \sim 6.0$ となるように混合する。より好ましい $m$ の範囲は $3.0 \sim 5.8$ であり、特に好ましい $m$ の範囲は $3.0 \sim 5.5$ である。 $m$ が $3.0$ 未満であると得られる担体の形状が悪化し、該担体を用いて製造したオレフィン重合触媒成分の形状が悪化したり、オレフィン重合活性が低下するといった問題を生じる。また、 $m$ が $6.0$ を超えると得られる担体および該担体を用いて製造したオレフィン重合触媒成分の耐破砕性が悪化する。

【0012】上記組成の塩化マグネシウムとアルコールの混合物（Ａ）は加熱することにより溶融状態となる。加熱温度は、混合物が溶融状態になる温度以上なら特に制限はないが、好ましくは $80 \sim 200^\circ C$ 、より好ましくは $100 \sim 180^\circ C$ 、特に好ましくは $110 \sim 160^\circ C$ である。加熱温度が低すぎると得られる担体の形状悪化、および該担体を用いて製造したオレフィン重合触媒成分の形状悪化やオレフィン重合活性の低下といった問題を生じる。また加熱温度が高すぎると得られる担体、および該担体を用いて製造したオレフィン重合触媒成分の耐破砕性が悪化する。

【0013】かくして得られた溶融状態のマグネシウム化合物とアルコールの混合物はポンプまたは加熱した加圧不活性ガスを用いて、スプレー塔に付帯するスプレーノズルに送入され、該ノズルから冷却されたスプレー塔内にスプレーされる。不活性ガスとしては窒素、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガスが用いられるが最も好ましくは窒素が使用される。またスプレーノズルは、溶融状態のマグネシウム化合物とアルコールの混合物をスプレ

5

一塔内に分散させる機能を有するが、不活性ガスをスプレー塔内に送入するタイプである二流体ノズルが好ましく用いられる。該スプレーにおいては、ノズルのサイズ、不活性ガスの流量、あるいは溶融状態のマグネシウム化合物とアルコールの混合物のスプレー流量を選定することによって、生成する固体成分(B)の大きさ、あるいは粒度分布を調節することが可能である。

【0014】本発明の方法に係わる該スプレーは、冷却されたスプレー塔内に行われるが、その冷却は通常、冷却された不活性ガス、あるいは冷却された不活性液体、例えば液体窒素等のスプレー塔内への導入により行われる。また該スプレー時には、冷却した不活性炭化水素溶媒(S1)例えばヘキサンを別ノズルからスプレーし冷却を促進することもできる。該冷却は、アルコールの実質的な蒸発なしに固体成分(B)が得られる温度、つまり塩化マグネシウムとアルコールの混合物(A)と固体成分(B)の組成式が変化しない程度の温度まで行う必要がある。従って、通常はスプレー塔内が $-70 \sim -10^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-50 \sim 0^{\circ}\text{C}$ 、特に好ましくは $-40 \sim -5^{\circ}\text{C}$ である。冷却温度が高すぎる場合はアルコールの蒸発が起こってしまい、得られる固体成分(B)の粒子形状が不良で、しかも不均質なものになってしまうので本発明の目的を達成することができない。また冷却温度が低すぎるのは実用的でない。

【0015】スプレー後、得られた固体成分(B)は、スプレー塔底部、あるいはスプレー塔底部に導入された不活性炭化水素溶媒(S1)中に集められる。スプレーに際し必要に応じて使用される不活性炭化水素溶媒(S1)としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン等のハロゲン化脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、クロルベンゼン、o-ジクロロベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素が使用され、好ましくは脂肪族炭化水素、なかでもヘキサンが特に好ましく用いられる。該固体成分(B)の組成は、塩化マグネシウムとアルコールの混合物(A)およびスプレー前の溶融状態の該混合物(A)と同じ組成を有しており、その平均粒径は $10 \sim 300 \mu\text{m}$ 程度で、形状は球形のものが得られる。

【0016】本発明に係る上記固体成分(B)の製造に用いる製造装置の1態様を、本発明を説明するために図1に示した。図1において、配管1、2からマグネシウム化合物とアルコールが加熱ジャケット5を備えた溶融槽4に導入され、マグネシウム化合物とアルコールの混合物(A)は加熱ジャケット5により加熱され溶融状態となる。該溶融状態の混合物(A)は配管3から導入される加圧された窒素によって、保温配管6を経由し、二流体ノズル8から冷却ジャケット10により冷却されたスプレー塔9内に配管7から導入される加熱された窒素

6

と共にスプレーされる。またスプレー塔底部には予め不活性炭化水素溶媒(S1)11が導入され、冷却されている。スプレー塔9内にて溶融混合物(A)が冷却固化して生成した固体成分(B)は、スプレー塔底部の不活性炭化水素溶媒(S1)11中に集められる。かくして得られた固体成分(B)は不活性炭化水素溶媒(S1)と共に配管12から取り出され、必要に応じて不活性炭化水素溶媒(S1)を分離した後、次工程に送られる。一方ガス成分および該ガスに同伴された固体成分(B)は配管13を経てサイクロン14に導入される。同伴された固体成分(B)は配管15から排出され、ガス成分は配管16から排出される。

【0017】本発明においては、上記の工程に引き続いて、得られた固体成分(B)からアルコールを部分的に除去して目的のオレフィン重合触媒成分用担体である固体成分(C)を得る。アルコールを部分的に除去する方法としては、公知の種々の方法が使用可能である。たとえば①固体成分(B)を加熱する方法、②固体成分(B)を減圧下におく方法、また③固体成分(B)に大気温度下あるいは加熱した不活性ガスを通気する方法が挙げられる。さらに、これらのアルコールの部分除去方法を組み合わせて用いることも可能である。これらの方法のうち本発明の目的を容易に達成可能な方法としては、①と②を組み合わせた方法が好ましく挙げられる。

【0018】上記の工程によって固体成分(B)からアルコールが部分的に除去されるが、該アルコール部分除去工程後の固体成分(C)の組成が、式 $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{ROH}$  (但し、Rは炭素数1~10のアルキル基を示す。)において、nが0.4~2.8となる範囲に入るように該アルコール部分除去工程の条件を選定する必要がある。より好ましいnの範囲は0.8~2.5であり、特に好ましいnの範囲は1.0~2.2である。nが0.4未満であると得られる担体を用いて製造したオレフィン重合触媒成分のオレフィン重合活性が低下する。また、nが2.8を超えると固体成分(C)はオレフィン重合触媒成分の製造にもちいた場合、該触媒成分の製造工程中において破壊され、得られるオレフィン重合触媒成分が不定形の微粉粒子を含むようになる他、耐破砕性が悪化する。

【0019】本発明の方法に係る固体成分(C)は上記した条件を満足するだけでは、本発明の目的を達成するためには不十分であり、さらに固体成分(C)のX線回折スペクトルにおいて、固体成分(B)のX線回折スペクトルと比較して、回折角 $2\theta = 7 \sim 8^{\circ}$ 度に新規なピークの発生がないこと、または発生しても該新規ピークの強度が、該固体成分(C)のX線回折スペクトルの回折角 $2\theta = 8.5 \sim 9^{\circ}$ 度に存在する最大ピークの強度以下であることが必要である。該回折角 $2\theta = 7 \sim 8^{\circ}$ 度に、回折角 $2\theta = 8.5 \sim 9^{\circ}$ 度に存在するピークの強度を超える新規な大ピークの発生があると、得られる担体、お

よび該担体を用いて製造したオレフィン重合触媒成分の耐破砕性が悪化する。

【0020】上記X線回折スペクトル条件を満足させる既述のアルコール部分除去工程の条件としては、既述した条件以外に、急激なアルコールの除去を避け、比較的低温下での加熱と減圧条件下で行うのが好ましく、該アルコール除去工程の時間も比較的長時間かけることに留意する必要がある。具体的な条件としては、固体成分

(B) ないし (C) が流動するような、たとえば振動装置付きの容器を使用し、減圧下において、加熱温度は0  
10 ~100℃、好ましくは10~80℃、最も好ましくは20~55℃の条件下で、2~1000時間、好ましくは3~500時間かけてアルコールの部分除去工程を実施する。

【0021】かくして、本発明の目的のオレフィン重合触媒成分製造用担体である固体成分(C)が得られる。なお、上記の方法で得られた固体成分(C)の平均粒径は固体成分(B)の平均粒径に依存しており、後続工程において多少の粒径の縮小はおこるが、通常、固体成分  
20 (B)の平均粒径の90~100%の平均粒径を示す。ここで本発明の目的を達成するのに好ましい固体成分(C)の平均粒径としては10~300μm、より好ましくは15~200μmである。

【0022】上記した本発明の方法によって得られた固体成分(C)は公知のオレフィン重合触媒成分用担体と同様に、オレフィン重合触媒成分の製造に使用されるが、その際、得られた固体成分(C)をそのまま該オレフィン重合触媒成分の製造に使用することも可能であるが、気相重合用触媒成分として用いる場合には、篩分け  
30 によって500μmを超える大きすぎる粒子や、5μm未満の微粒子が存在する場合には、このものを除去することがより好ましい態様である。

【0023】上記のオレフィン重合触媒成分の製造方法としては、公知の種々の方法が用いられるが、一般的には該担体にハロゲン含有チタン化合物(D)および必要に応じて電子供与体(E)を接触することにより得られる。

【0024】また、得られたオレフィン重合触媒成分は、有機アルミニウム化合物(AL)、および必要に応じて電子供与体(E2)と組み合わせて触媒として、オ  
40 レフィンの重合に用いるか、更に好ましくは該触媒にオレフィンを少量反応させて予備活性化した触媒としてオレフィンの重合に用いる。

【0025】オレフィン重合触媒成分を製造する際に、固体成分(C)に接触させるハロゲン含有チタン化合物(D)としては、一般式が $Ti(OR^1)_{4-u}X_u$  (式中、 $R^1$ はアルキル基、シクロアルキル基、またはアリール基を、Xはハロゲンを表す。またuは $0 < u \leq 4$ の任意の数である。)で表せるハロゲン含有チタン化合物  
50 が用いられる。具体的には、四塩化チタン、四臭化チ

ン、三塩化メトキシチタン、三塩化エトキシチタン、三塩化プロポキシチタン、三塩化ブトキシチタン、三塩化フェノキシチタン、三臭化エトキシチタン、三臭化ブトキシチタン、二塩化ジエトキシチタン、二塩化ジブトキシチタン、二臭化ジエトキシチタン、二臭化ジブトキシチタン、塩化トリエトキシチタン等が挙げられる。これらのハロゲン含有チタン化合物(D)は1種以上が用いられる。また、最も好ましいのは四塩化チタンである。

【0026】オレフィン重合触媒成分を製造する際に、必要に応じて固体成分(C)に接触させる電子供与体(E)としては、酸素、窒素、硫黄、燐のいずれか1以上の原子を有する有機化合物が用いられる。なかでも、エーテル、アルコール、エステル、アルデヒド、脂肪酸、ケトン、ニトリル、アミン、アミド、イソシアネート、ホスフィン、ホスファイト、ホスフィナイト、酸無水物、ポリシロキサン、Si-O-C結合を有する有機ケイ素化合物等の電子供与体が用いられる。これらの電子供与体のうちエステルが好んで用いられる。具体的には、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸イソブチル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル等の脂肪族モノカルボン酸  
20 エステル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル等の芳香族モノカルボン酸エステル、コハク酸ジエチル、コハク酸ジブチル、メチルマロン酸ジエチル、エチルマロン酸ジエチル、ブチルマロン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジオクチル、ブチルマレイン酸ジエチル、イタコン酸ジエチル等の脂肪族多価カルボン酸エステル、フタル酸モノメチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジ-n-プロピル、フタル酸ジイソプロピル、フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジ-n-ヘプチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジ-n-オクチル、イソフタル酸ジエチル、テレフタル酸ジエチル、ナフタリンジカルボン酸ジブチル等の芳香族多価カルボン酸エステル、オルトチタン酸テトラエチル、オルトチタン酸テトライソプロピル、オルトチタン酸n-ブチル等のオルトチタン酸エステル、ポリチタン酸エチル、ポリチタン酸イソプロピル、ポリチタン酸n-ブチル等のポリチタン酸エステル等が挙げられ  
40 る。これらの電子供与体(D)は1種以上が用いられる。

【0027】固体成分(C)に上記のハロゲン含有チタン化合物(D)および電子供与体(E)を接触させる際には、該接触処理条件を選定すれば溶媒(S2)を使用しなくてもさしつかえないが、溶媒(S2)を使用することも可能である。溶媒(S2)として使用可能なものは、既述のスプレー工程時において必要に応じて使用される不活性化水素溶媒(S1)として挙げたものと同

様な不活性炭化水素溶媒が用いられる。

【0028】オレフィン重合触媒成分を製造する際の固体成分(C)、ハロゲン含有チタン化合物(D)、電子供与体(E)および溶媒(S2)のそれぞれの使用量を以下に示す。固体成分(C)中の $MgCl_2$  1モルに対してハロゲン含有チタン化合物(D)を1~100モル、好ましくは3~50モル使用する。電子供与体(E)は固体成分(C)中の $MgCl_2$  1モルに対して0.01~1.0モル、好ましくは0.01~0.8モル使用する。また、溶媒(S2)は固体成分(C)1kgに対して0~100 $dm^3$ 、好ましくは5~70 $dm^3$ 使用する。

【0029】固体成分(C)へのハロゲン含有チタン化合物(D)および電子供与体(E)の接触の順序は特に限定されない。

【0030】固体成分(C)にハロゲン含有チタン化合物(D)および電子供与体(E)を接触させる際の条件として、接触温度は、-20~200℃、好ましくは0~200℃、最も好ましくは30~150℃であり、接触時間は5分間~20時間、好ましくは10分間~15時間、最も好ましくは10分間~10時間である。

【0031】固体成分(C)へのハロゲン含有チタン化合物(D)および電子供与体(E)の接触終了後は、戸別またはデカンテーション等の方法により得られた固体を分離し、引き続いて不活性炭化水素溶媒(S3)で分離固体を洗浄し、未反応物あるいは副生物等を除去し、オレフィン重合触媒成分が得られる。洗浄に使用する不活性炭化水素溶媒(S3)としては既述の不活性炭化水素溶媒(S1)若しくは溶媒(S2)として挙げられたものと同様な不活性炭化水素溶媒が使用可能である。

【0032】かくして、得られるオレフィン重合触媒成分の平均粒径は固体成分(C)の平均粒径に依存しており、後続工程において多少の粒径の縮小は起こるが、通常、固体成分(C)の平均粒径の90~100%の平均粒径を示す。好ましいオレフィン重合触媒成分の平均粒径としては10~300 $\mu m$ 程度、より好ましくは15~200 $\mu m$ 程度である。

【0033】上記した方法によって得られたオレフィン重合触媒成分は公知のオレフィン重合触媒成分と同様に、有機アルミニウム化合物(AL)、および必要に応じて電子供与体(E2)と組み合わせて触媒として、オレフィンの(共)重合に用いるか、更に好ましくは該触媒にオレフィンを少量反応させて予備活性化した触媒としてオレフィンの(共)重合に用いる。

【0034】オレフィンの重合に用いられる有機アルミニウム化合物(AL)としては、一般式が $AlR^2_pR^3_qX_{3-(p+q)}$  (式中、 $R^2$ 、 $R^3$ はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基等の炭化水素基またはアルコキシ基を、Xはハロゲンを表わし、またp、qは $0 < p+q \leq 3$ の任意の数を表わす。)で表わされる有機アルミニ

ウム化合物が使用される。

【0035】その具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリn-プロピルアルミニウム、トリn-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリn-ヘキシルアルミニウム、トリイソヘキシルアルミニウム、トリn-オクチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロライド、ジn-プロピルアルミニウムクロライド、ジイソブチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムプロマイド、ジエチルアルミニウムアイオダイド等のジアルキルアルミニウムモノハライド、ジエチルアルミニウムハイドライド等のジアルキルアルミニウムハイドライド、エチルアルミニウムセスキクロライド等のアルキルアルミニウムセスキハライド、エチルアルミニウムジクロライド等のモノアルキルアルミニウムジハライドなどがあげられ、他にジエトキシモノエチルアルミニウム等のアルコキシアルキルアルミニウムを用いることもできる。これらのうちで好ましいのは、トリアルキルアルミニウムおよびジアルキルアルミニウムモノハライドであり、最も好ましいのはトリアルキルアルミニウムである。また、これらの有機アルミニウム化合物は1種だけでなく2種類以上を混合して用いることもできる。

【0036】電子供与体(E2)としては、通常のオレフィン重合の際に得られるオレフィン重合体の立体規則性をコントロールする目的で必要に応じて使用される公知の電子供与体が用いられ、具体的には既述の電子供与体(E)として挙げられたものと同様な電子供与体が用いられる。特に好ましいのはSi-O-C結合を有する化合物である。具体的には、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、n-ブチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、n-ブチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、メチルエチルジメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、ジイソブチルジメトキシシラン、ジn-ブチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルトリエトキシシラン等が挙げられる。これらの電子供与体は1種だけでなく2種以上を混合して用いることもできる。

【0037】各触媒成分の使用量は通常公知の触媒成分をオレフィン重合に使用する場合と同様である。具体的には既述の方法で得られたオレフィン重合触媒成分中のTi原子1モルに対し、有機アルミニウム化合物(AL)中のAl原子が1~2000モル、好ましくは5~1000モルとなるように有機アルミニウム化合物(AL)中のAl原子1モルに対し、電子供与体(E2)を0~10モル、好ましくは0.1~5モル使用する。

【0038】また、予備活性化に用いられるオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1等の直鎖モノオレフィン類、4-メチルペンテン-1、2-メチルペンテン-1等の枝鎖モノオレフィン類等である。これらのオレフィンは、重合対象であるオレフィンと同じであっても異なっていることもよく、また2種以上のオレフィンを混合して用いることもできる。

【0039】本発明の方法による担体を用いて製造されたオレフィン重合触媒成分、有機アルミニウム化合物 (AL)、および必要に応じて電子供与体 (E2) を組み合わせた触媒、若しくは該触媒にオレフィンを少量反応させて予備活性化した触媒を用いるオレフィンの重合形式は限定されず、溶媒中で行う懸濁重合やバルク重合のような液相重合にも好適であるが、気相重合に用いる場合には本発明の方法による担体を用いて製造されたオレフィン重合触媒成分の長所が特に発揮される。また、該オレフィンの重合に際しては予備活性化した触媒を用いるのが好ましい使用形態である。

【0040】予備活性化は、既述の各触媒成分を組み合わせた触媒の存在下において、本発明の担体を用いて製造されたオレフィン重合触媒成分1gに対し、オレフィンを0.05g~5.000g、好ましくは0.05g~3.000gを用いて、0℃~100℃で1分~20時間オレフィンを反応させ、オレフィン重合触媒成分1g当り0.01g~2.000g、好ましくは0.05g~500gのオレフィン重合体を生成させることが望ましい。

【0041】かくして得られた触媒、若しくは予備活性化された触媒はオレフィンの(共)重合に用いられる。オレフィン(共)重合条件としては、重合温度が20~150℃、重合圧力は0.1~5MPaで、通常5分~20時間程度実施される。(共)重合の際、分子量制御のための適量の水素を添加するなどは従来の重合方法と同じである。

【0042】(共)重合に供せられるオレフィンは、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1等の直鎖モノオレフィン、3-メチルブテン-1、4-メチルペンテン-1、2-メチルペンテン-1などの枝鎖モノオレフィンのみならず、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン、1,4-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、1,9-デカジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、7-メチル-1,6-オクタジエンなどのジオレフィン、アリルトリメチルシランおよびスチレンなどが挙げられる。またこれらのオレフィンは各々の単独重合のみならず、相互に他のオレフィンと組み合わせ、例えばプロピレンとエチレン、ブテン-1とエチレン、プロピレンとブテン-1の如く組み合わせるか、プロピレン、エチレンおよびブテン-1のように三成分を組み合

わせて共重合を行うこともでき、さらに多段重合でフィードするオレフィンの種類を変えてブロック共重合を行うこともできる。

#### 【0043】

【実施例】以下、実施例を上げて本発明をさらに具体的に説明する。なお、実施例、比較例において用いられている用語の定義および測定方法は以下の通りである。

(1) X線回折スペクトル: X線源がCu-K $\alpha$ 線である日本電子(株)製X線回折装置JDX8200Tを用い、管電圧50KV、管電流150mAにて測定した。

(2) 固体成分の粒度分布: マルバーン・インストルメント社製レーザー光回折法による粒度分布測定装置(マスターサイザーMS20)を用い、固体成分をミネラルオイル中に分散させて該固体成分の粒度分布を測定した。

(3) 平均粒径: 上記(2)に従って粒度分布を測定し各粒度毎の固体成分の体積を積算し、該積算体積が全体の50%の時の粒径を示す。(単位:  $\mu\text{m}$ )

(4) スパン: 上記(3)と同様に積算体積が全体の90%時の粒径を $D_{0.9}$ 、同様に積算体積が全体の10%時の粒径を $D_{0.1}$ 、上記(3)の平均粒径を $D_{0.5}$ と表した場合に次式  $\text{スパン} = (D_{0.9} - D_{0.1}) / D_{0.5}$

で定義する。粒度分布の程度を示す指標であり、スパンが大きいと粒度分布は広く、スパンが小さいと粒度分布が狭いことを示す。

(5) 重合活性: オレフィン重合触媒成分1kg当りの重合オレフィン量(kg)を示し、オレフィン重合活性の尺度である。(単位: kg・ポリマー/kg・固体触媒成分)

(6) BD: かさ密度を示す(単位: kg/m<sup>3</sup>)

#### 【0044】実施例1

(1) 固体成分(B)の製造

図1に示す装置を用い、固体成分(B)を製造した。窒素置換した内容積60dm<sup>3</sup>のステンレス製溶融槽4に、配管1から無水MgCl<sub>2</sub>を8kg、配管2から乾燥エタノール15.5kgをそれぞれ導入した。この混合物(A)を攪拌しながら、ジャケット5に加熱水蒸気を通すことにより130℃に加熱された、組成がMgCl<sub>2</sub>・4.0EtOHである溶融状態の混合物(A)を得た。更に2時間攪拌後、配管3から130℃に加熱した窒素を溶融槽4に導入し、該溶融槽4の気相部の圧力を0.5MPaに高めた。引き続いて均一な溶融混合物(A)を15kg/hの速度で配管6を経由し、二流体ノズル8により、冷却されたスプレー塔9内へ、配管7から導入された130℃の加熱窒素と共にスプレーした。該スプレー塔9には-15℃に冷却されたn-ヘキサン250dm<sup>3</sup>が予め導入してあり、スプレー中はこの温度を維持するため、およびスプレー塔9内を冷却するために-30℃の冷媒をスプレー塔9に付帯したジャケット10に流した。ノズル8の形式は小型精密二流体



13

ノズル(BN-90、静東共立商会製)で、また配管7から導入された加熱窒素の流量は $40\text{ dm}^3/\text{min}$ であった。熔融混合物(A)が冷却固化して生成した固体成分(B)はスプレー塔9内の底部に導入された冷却n-ヘキサン11中に集められた。固体成分(B)とn-ヘキサンを配管12から系外に取り出した後、n-ヘキサンを分離し、18.8kgの固体成分(B)を得た。得られた固体成分(B)の分析結果から、この固体成分(B)の組成は熔融混合物(A)と同じ $\text{MgCl}_2 \cdot 4.0\text{ EtOH}$ であった。また形状は球形であり、平均粒径は $130\mu\text{m}$ 、スパンは1.5であった。

#### 【0045】(2)担体の製造

得られた固体成分(B)18.8kg中のエタノールを部分的に除去するために内容積 $450\text{ dm}^3$ の減圧乾燥器に移し、 $267\text{ Pa}$ の減圧下において、 $35^\circ\text{C}$ で20時間、更に $45^\circ\text{C}$ で4時間、引き続いて $50^\circ\text{C}$ で24時間乾燥して、本発明の方法によるオレフィン重合触媒成分用担体である固体成分(C)を11.5kg得た。分析結果からこの固体成分(C)の組成は $\text{MgCl}_2 \cdot 1.7\text{ EtOH}$ であった。また固体成分(C)の形状は球形であり、平均粒径は $125\mu\text{m}$ 、スパンは1.3であり、固体成分(B)に微量存在していた凝集体が減圧乾燥工程中に解離していた。該固体成分(C)について、篩を用いて $65\mu\text{m}$ 未満の小粒子及び $180\mu\text{m}$ より大きい粒子を除去し、平均粒径 $120\mu\text{m}$ 、スパン0.9の固体成分(C)8.6kgを得た。

【0046】スプレーして得られた固体成分(B)( $\text{MgCl}_2 \cdot 4.0\text{ EtOH}$ )のX線回折スペクトルを図2に示した。また部分的にエタノールを除去した固体成分(C)( $\text{MgCl}_2 \cdot 1.7\text{ EtOH}$ )のX線回折スペクトルを図3に示した。回折角 $2\theta=7\sim 8$ 度に新規なピークは現れていなかった。

#### 【0047】(3)オレフィン重合触媒成分の製造

コンデンサーおよび逕過装置を付帯した内容積 $110\text{ dm}^3$ のステンレス製反応器に上記(2)で得た篩分け後の固体成分(C)8.6kg、トルエン $37\text{ dm}^3$ 、四塩化チタン $74\text{ kg}$ を入れた。反応器内の混合物を攪拌しながら加熱し $100^\circ\text{C}$ に達した時点でフタル酸ジイソブチル $1.8\text{ kg}$ を加えた。更に反応器内を $120^\circ\text{C}$ にし、1.5時間同温度にて接触処理した。処理時間経過後、逕過により液相部を除去した。次にトルエン $37\text{ dm}^3$ 、四塩化チタン $74\text{ kg}$ を加えて $120^\circ\text{C}$ で1時間加熱した後、逕過により液相部を除いた。しかる後、トルエン $70\text{ dm}^3$ を加え、 $115^\circ\text{C}$ で0.5時間加熱した後、液相部を除去し、n-ヘキサンを1回あたり $50\text{ dm}^3$ 使用し、3回洗浄して、オレフィン重合触媒成分 $6.0\text{ kg}$ を得た。得られたオレフィン重合触媒成分は球形であり、平均粒径は $115\mu\text{m}$ で、スパンは1.0であった。また該オレフィン重合触媒成分のチタン含有量は2.0重量%であった。

14

#### 【0048】(4)オレフィン重合

傾斜羽根付き攪拌機を備えた内容積 $1.5\text{ dm}^3$ のステンレス製反応器を窒素で置換した後、該反応器に飽和炭化水素溶剤としてエッソ石油(株)製のCRYSTOL-52を $0.83\text{ dm}^3$ 、トリエチルアルミニウム $10.5\text{ mmol}$ 、ジイソプロピルジメトキシシラン $1.6\text{ mmol}$ 、および上記(3)で得たオレフィン重合触媒成分 $14\text{ g}$ を室温で加えた後、 $40^\circ\text{C}$ まで加熱後、プロピレン分圧 $0.05\text{ MPa}$ で7時間反応させ、予備活性化触媒を得た。(オレフィン重合触媒成分 $1\text{ g}$ 当りプロピレン $3.0\text{ g}$ 反応)

【0049】窒素置換された内容積 $3\text{ dm}^3$ の攪拌機を備えた模型気相重合器(長さ/直径=3)に、 $500\mu\text{m}$ 以下の重合体粒子を除去したポリプロピレン粉末(平均粒径 $1500\mu\text{m}$ )を $100\text{ g}$ 導入し、更に上記の予備活性化触媒をオレフィン重合触媒成分として $16.8\text{ mg}$ 、トリエチルアルミニウム $1.4\text{ mmol}$ およびジイソプロピルジメトキシシラン $0.14\text{ mmol}$ を添加し、次に水素 $76\text{ mmol}$ を導入した後にプロピレンガスを導入して $70^\circ\text{C}$ 、重合器内圧力 $2.15\text{ MPa}$ の条件下で2時間、プロピレンの気相重合を行った(第1回目重合)。重合後、重合器内にポリプロピレン粒子が $30\text{ g}$ 残るように重合体を抜きだした後に第1回目重合と同量の各触媒成分を導入し、第1回目重合と同様の重合を繰り返した(第2回目重合)。このような操作を更に4回繰り返した(第3回目重合～第6回目重合)。第6回目重合での重合活性は $16500\text{ kg-ポリマー/kg-オレフィン重合触媒成分}$ であり、BDは $420\text{ kg}\cdot\text{m}^3$ であった。得られたポリマーは球形で、平均粒径は $2300\mu\text{m}$ であり、 $210\mu\text{m}$ 以下の微粉ポリマーは0.01重量%であった。

#### 【0050】比較例1

##### (1)固体成分(B)の製造

実施例1の(1)と同様にして固体成分(B)18.8kgを得た。

##### 【0051】(2)担体の製造

得られた固体成分(B)18.8kg中のエタノールを部分的に除去する際の条件を $267\text{ Pa}$ の減圧下において、 $60^\circ\text{C}$ で2時間、 $70^\circ\text{C}$ で3時間、 $80^\circ\text{C}$ で3.5時間行った以外は実施例1の(2)と同様に行い、固体成分11.5kgを得、担体とした。また担体の平均粒径は $118\mu\text{m}$ 、スパンは1.7であり、減圧乾燥工程中に破砕が起きていた。該担体について、篩を用いて $65\mu\text{m}$ 未満の小粒子及び $180\mu\text{m}$ より大きい粒子を除去し、平均粒径 $115\mu\text{m}$ 、スパン1.2の担体 $6.9\text{ kg}$ を得た。引き続いて上記(1)および減圧乾燥と篩分けを別途同様に繰り返し、担体を併せて $13.8\text{ kg}$ を得た。

【0052】部分的にエタノールを除去した上記担体の組成は $\text{MgCl}_2 \cdot 1.7\text{ EtOH}$ であった。また該担

15

体のX線回折スペクトルを図4に示した。回折角 $2\theta = 7.6^\circ$ に新規ピークが現れており、該新規ピークの強度は回折角 $2\theta = 8.8^\circ$ のピークの強度よりも大であった。

【0053】(3) オレフィン重合触媒成分の製造  
実施例1の(3)において、固体成分(C)に代えて上記の方法で得た篩分け後の担体を8.6kg使用すること以外は同様にして、オレフィン重合触媒成分を6.0kg得た。得られたオレフィン重合触媒成分の平均粒径は $75\mu\text{m}$ でスパンは1.6であった。

【0054】(4) オレフィン重合  
実施例1の(3)においてオレフィン重合触媒成分として上記(3)で得たオレフィン重合触媒成分を用いること以外は同様にして予備活性化触媒を得た。得られた予備活性化触媒を用いて実施例1の(4)と同様にプロピレンの気相重合を行った。

【0055】比較例2

(1) 実施例1の(1)と同様にして固体成分(B)18.8kgを得た。

【0056】(2)、(3) 実施例1の(3)において、固体成分(C)に代えて上記(1)で得た固体成分(B)を減圧乾燥することなく、篩を用いて $65\mu\text{m}$ 未満の小粒子及び $180\mu\text{m}$ より大きい粒子を除去して得られた、平均粒径 $120\mu\text{m}$ 、スパン1.0の固体成分(B)14.9kgのうち、8.6kgを用いること以外は同様にしてオレフィン重合触媒成分を4.1kg得た。得られたオレフィン重合触媒成分は破碎されており、平均粒径は $52\mu\text{m}$ 、スパンは1.8であった。

【0057】(4) 実施例1の(4)において、オレフィン重合触媒成分として上記(3)で得たオレフィン重合触媒成分を用いること以外は同様にして予備活性化触媒を得た。得られた予備活性化触媒を用いて実施例1の(4)と同様にプロピレンの気相重合を行った。

【0058】比較例3

(1) 無水 $\text{MgCl}_2$ を8kg、乾燥エタノール6.6kgを用いた以外は実施例1の(1)と同様にしてスプレーを行い、固体成分12.3kgを得た。該固体成分の分析結果から、この固体成分の組成は原料の無水塩化マグネシウムとエタノール混合物と同じ $\text{MgCl}_2 \cdot 1.7\text{EtOH}$ であった。また得られた固体成分は凝集体および不定形のものが多く含まれおり、平均粒径が $180\mu\text{m}$ 、スパンが2.1と粒度分布の広いものであった。

【0059】(2)、(3) 上記(1)で得た固体成分12.3kgを減圧乾燥することなく、篩を用いて $65\mu\text{m}$ 未満の小粒子及び $180\mu\text{m}$ より大きい粒子を除去したところ、平均粒径 $119\mu\text{m}$ 、スパン1.1の固体成分4.9kgが得られ、担体とした。引き続き上記(1)および篩分けを別途同様に繰り返し、担体を併せて9.8kg得た。

16

【0060】実施例1の(3)において、固体成分(C)に代えて上記の方法で得た篩分け後の担体を8.6kg使用すること以外は同様にして、オレフィン重合触媒成分を6.6kg得た。得られたオレフィン重合触媒成分の平均粒径は $118\mu\text{m}$ でスパンは1.1であった。

【0061】(4) 実施例1の(4)において、オレフィン重合触媒成分として上記(3)でオレフィン重合触媒成分を用いること以外は同様にして予備活性化触媒を得た。得られた予備活性化触媒を用いて実施例1の(4)と同様にプロピレンの気相重合を行った。

【0062】比較例4

(1) 無水 $\text{MgCl}_2$ を8kg、乾燥エタノール25.2kgを用いたこと以外は実施例1の(1)と同様にスプレーを行い、固体成分26.5kgを得た。該固体成分の分析結果からこの固体成分の組成は原料の無水塩化マグネシウムとエタノール混合物と同一組成の $\text{MgCl}_2 \cdot 6.5\text{EtOH}$ であり、平均粒径は $125\mu\text{m}$ で、スパンは1.4であった。

【0063】(2) 上記(1)で得られた固体成分26.5kg中のエタノールを部分的に除去するために減圧乾燥器に移し、 $267\text{Pa}$ の減圧下で $35^\circ\text{C}$ で22時間、 $45^\circ\text{C}$ で6時間、 $53^\circ\text{C}$ で20時間、連続的に乾燥して固体を10.6kg得、担体とした。分析結果からこの担体の組成は $\text{MgCl}_2 \cdot 1.7\text{EtOH}$ であった。該担体の平均粒径は $123\mu\text{m}$ 、スパンは1.3であった。引き続き得られた担体について、篩を用いて $65\mu\text{m}$ 未満の小粒子及び $180\mu\text{m}$ より大きい粒子を除去したところ、平均粒径 $120\mu\text{m}$ 、スパン1.0の担体8.9kgが得られた。

【0064】(3) 実施例1の(3)において、固体成分(C)に代えて上記の方法で得た篩分け後の担体8.9kgのうち8.6kg使用すること以外は同様にして、オレフィン重合触媒成分を6.1kg得た。オレフィン重合触媒成分の平均粒径は $92\mu\text{m}$ でスパンは1.4であり、四塩化チタンとフタル酸ジイソブチルとの接触処理中に破碎が起きていた。

【0065】(4) 実施例1の(4)において、オレフィン重合触媒成分として上記(3)で得たオレフィン重合触媒成分を用いること以外は同様にして予備活性化触媒を得た。得られた予備活性化触媒を用いて実施例1の(4)と同様にプロピレンの気相重合を行った。

【0066】比較例5

(1) 実施例1の(1)と同様にして固体成分(B)18.8kgを得た。

【0067】(2) 得られた固体成分(B)18.8kg中のエタノールを部分的に除去する際の条件を $267\text{Pa}$ の減圧下で $35^\circ\text{C}$ で20時間、 $45^\circ\text{C}$ で4時間、 $53^\circ\text{C}$ で37時間連続して行ったこと以外は実施例1の

(2)と同様に行い、固体成分6.3kgを得、担体と

17

した。該担体の平均粒径は $120\mu\text{m}$ 、スパンは1.3であった。また、分析結果からこの担体の組成は $\text{MgCl}_2 \cdot 0.2\text{EtOH}$ であった。更に得られた担体について、篩を用いて $65\mu\text{m}$ 未満の小粒子及び $180\mu\text{m}$ より大きい粒子を除去したところ、平均粒径 $118\mu\text{m}$ 、スパン1.1の担体 $4.5\text{kg}$ が得られた。引き続いて上記(1)および減圧乾燥と篩分けを別途同様に繰り返し、担体を併せて $9.0\text{kg}$ 得た。

【0068】(3)実施例1の(3)において、固体成分(C)に代えて上記の方法で得た篩分け後の担体を8.6kg使用すること以外は同様にして、オレフィン重合触媒成分を8.4kg得た。得られたオレフィン重合触媒成分の平均粒径は $118\mu\text{m}$ でスパンは1.1であった。

【0069】(4)実施例1の(4)において、オレフィン重合触媒成分として上記(3)で得たオレフィン重合触媒成分を用いること以外は同様にして予備活性化触媒を得た。得られた予備活性化触媒を用いて実施例1の(4)と同様にプロピレンの気相重合を行った。

【0070】比較例6

(1)無水 $\text{MgCl}_2$ を $10\text{kg}$ 、乾燥エタノール $7.3\text{kg}$ を用いた以外は実施例1の(1)と同様にスプレーを行い、固体成分 $13.7\text{kg}$ を得た。該固体成分の分析結果から、この固体成分の組成はスプレー前の塩化マグネシウムとエタノール混合物と同じ $\text{MgCl}_2 \cdot 1.5\text{EtOH}$ であった。得られた固体成分の平均粒径は $190\mu\text{m}$ 、スパンは2.3であり、凝集体および不定形のものが多く含まれていた。

18

【0071】(2)上記(1)で得られた固体成分 $13.7\text{kg}$ 中のエタノールを部分的に除去するために減圧乾燥器に移し、 $267\text{Pa}$ の減圧下で $55^\circ\text{C}$ で7時間乾燥して固体を $11.2\text{kg}$ 得、担体とした。該担体の平均粒径は $170\mu\text{m}$ 、スパンは1.8であり、減圧乾燥工程中に凝集体が解離しその量が減少していた。また分析結果からこの担体の組成は $\text{MgCl}_2 \cdot 1.0\text{EtOH}$ であった。更に得られた担体について、篩を用いて $65\mu\text{m}$ 未満の小粒子及び $180\mu\text{m}$ より大きい粒子を除去し、平均粒径が $122\mu\text{m}$ 、スパンが1.2の担体 $4.5\text{kg}$ を得た。引き続いて上記(1)および減圧乾燥と篩分けを別途同様に繰り返し、担体を併せて $9.0\text{kg}$ 得た。

【0072】(3)実施例1の(3)において、固体成分(C)に代えて上記の方法で得た篩分け後の担体を8.6kg使用すること以外は同様にして、オレフィン重合触媒成分を8.4kg得た。得られたオレフィン重合触媒成分の平均粒径は $121\mu\text{m}$ でスパンは1.1であった。

20 【0073】(4)実施例1の(4)において、オレフィン重合触媒成分として上記(3)で得た最終の固体触媒成分を用いること以外は同様にして予備活性化触媒を得た。得られた予備活性化触媒を用いて実施例1の(3)と同様にプロピレンの気相重合を行った。

【0074】以上の実施例1、および比較例1～6の製造条件および重合結果を表1に示す。

【0075】

【表1】

実施例および比較例NO.		実施例1	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
固体成分(B)	組成式 $MgCl_2 \cdot mEtOH$ mの値	4.0	4.0	4.0	1.7	6.5	4.0	1.5
	組成式 $MgCl_2 \cdot nEtOH$ nの値	1.7	1.7	4.0	1.7	1.7	0.2	1.0
固体成分(C)	X線回折1θの 相対強度(注1)	0	3.0	測定せず	測定せず	測定せず	測定せず	測定せず
	篩分け前 平均粒径(μm)	125	118	130	180	123	120	170
	篩分け前 粒径分布スパン	1.3	1.7	1.5	2.1	1.3	1.3	1.8
	重合触媒成分							
重合結果	平均粒径 (μm)	115	75	52	118	92	118	121
	粒径分布スパン	1.0	1.6	1.8	1.1	1.4	1.1	1.1
	重合活性 (kg・リテ/kg・触媒)	16500	16100	21400	7400	17900	3500	6700
	BD (kg/m <sup>3</sup> )	420	300	280	360	320	260	290
	平均粒径 (μm)	2300	1490	1050	1690	1880	1080	1670
	微粉重合体量(注2) (重量%)	0.01	7.50	10.50	0.05	5.20	1.20	0.07

注1 2θ=7~8度の新ピーク強度の、2θ=8.5~9度の最大ピーク強度に対する比

注2 篩分けにより測定した、全重合体粒子に対する粒径210μm未満の微粉重合体量

#### 【0076】実施例2

##### (1) 固体成分(B)の製造

無水 $MgCl_2$ を8kg、乾燥エタノール19.4kgを用いたこと、および配管7から二流体ノズル8に導入する加熱窒素流量を50dm<sup>3</sup>/minとしたこと以外は実施例1の(1)と同様にスプレーを行い、固体成分(B)を21.9kg得た。該固体成分(B)の分析結果から、この固体成分の組成はスプレー前の塩化マグネシウムとエタノール混合物(A)と同じ $MgCl_2 \cdot 5.0EtOH$ であった。得られた固体成分(B)の平均粒径は100μm、スパンは1.3であった。

##### 【0077】(2) 担体の製造

上記(1)で得られた固体成分(B)21.9kg中のエタノールを部分的に除去するために減圧乾燥器に移し、267Paの減圧下で35℃で22時間、更に45℃で4時間、引き続いて56℃で18時間乾燥してオレフィン重合触媒成分用担体である固体成分(C)を11.0kg得た。該固体成分(C)の平均粒径は95μm、スパンは1.3であった。また、分析結果からこの固体成分(C)の組成は $MgCl_2 \cdot 1.5EtOH$ であった。引き続き、得られた固体成分(C)について、篩を用いて45μm未満の小粒子及び150μmより大\* 50

\* 大きい粒子を除去し、平均粒径93μm、スパン0.9の

30 固体成分(C)8.7kgを得た。

【0078】部分的にエタノールを除去した上記固体成分(C)( $MgCl_2 \cdot 1.5EtOH$ )のX線回折分析を行った。回折角2θ=7.6度に新規なピークが現れていたが、回折角2θ=8.8度のピークに比較してその強度は1/2であった。

【0079】(3) オレフィン重合触媒成分の製造  
実施例1の(3)において、固体成分(C)として、上記の方法で得た篩分け後の固体成分(C)を8.6kg使用すること以外は同様に、オレフィン重合触媒成分を5.9kg得た。得られたオレフィン重合触媒成分の平均粒径は90μmでスパンは1.0であった。

【0080】(4) オレフィン重合  
実施例1の(4)においてオレフィン重合触媒成分として、上記(3)で得たオレフィン重合触媒成分を用いること以外は同様に予備活性化触媒を得た。得られた予備活性化触媒を用いて実施例1の(4)と同様にプロピレンの気相重合を行った。

##### 【0081】比較例7

(1) 実施例2の(1)と同様に固体成分(B)を得た。

## 21

【0082】(2) 上記(1)で得られた固体成分(B) 21.9kg中のエタノールを部分的に除去するために減圧乾燥器に移し、267Paの減圧下で35℃で2時間乾燥して固体成分を18.5kg得、担体とした。得られた担体の平均粒径は128 $\mu$ m、スパンは1.3であった。また、分析結果からこの担体の組成はMgCl<sub>2</sub>・4.0EtOHであった。該担体について、実施例2の(2)と同様に、篩を用いて45 $\mu$ m未満の小粒子及び150 $\mu$ mより大きい粒子を除去し、平均粒径95 $\mu$ m、スパン1.1の担体15.4kgを得た。

【0083】(3) 実施例2の(3)において、固体成分(C)に代えて上記(2)で得た篩分け後の担体を8.6kg使用すること以外は同様にして、オレフィン重合触媒成分を4.2kg得た。得られたオレフィン重合触媒成分は破碎が起きており、平均粒径は52 $\mu$ mでスパンは1.7であった。

【0084】(4) 実施例2の(4)において、オレフィン重合触媒成分として上記(3)で得たオレフィン重合触媒成分を用いること以外は同様にして予備活性化触媒を得た。得られた予備活性化触媒を用いて実施例2の(4)と同様にプロピレンの気相重合を行った。

## 【0085】実施例3

## (1) 固体成分(B)の製造

無水MgCl<sub>2</sub>を8kg、乾燥エタノール17.4kgを用いること以外は実施例1の(1)と同様にスプレーを行い、固体成分(B)を20.5kg得た。該固体成分(B)の分析結果から、この固体成分の組成はスプレー前の塩化マグネシウムとエタノール混合物(A)と同じMgCl<sub>2</sub>・4.5EtOHであった。得られた固体成分(B)の平均粒径は130 $\mu$ m、スパンは1.5であった。

## 【0086】(2) 担体の製造

上記(1)で得られた固体成分(B) 20.5kg中のエタノールを部分的に除去するために減圧乾燥器に移し、267Paの減圧下で35℃で19時間、更に45℃で4時間、引き続いて50℃で24時間乾燥してオレフィン重合触媒成分用担体である固体成分(C)を13.5kg得た。該固体成分(C)の平均粒径は125 $\mu$ m、スパンは1.3であった。また、分析結果からこの固体成分(C)の組成はMgCl<sub>2</sub>・2.1EtOHであった。更に、得られた固体成分(C)について、篩を用いて65 $\mu$ m未満の小粒子及び180 $\mu$ mより大きい粒子を除去し、平均粒径120 $\mu$ m、スパン1.0の固体成分(C) 10.2kgを得た。

## 22

【0087】該固体成分(C) (MgCl<sub>2</sub>・2.1EtOH)のX線回折分析を行った。回折角2 $\theta$ =7~8度に新規なピークは現れていなかった。

【0088】(3) オレフィン重合触媒成分の製造  
実施例1の(3)において、フタル酸ジイソブチルに代えて安息香酸エチル1.5kgを使用すること以外は同様にして、オレフィン重合触媒成分5.8kgを得た。得られたオレフィン重合触媒成分は球形であり、平均粒径は113 $\mu$ mで、スパンは1.0であった。また該オレフィン重合触媒成分のチタン含有量は2.5重量%であった。

## 【0089】(4) オレフィン重合

実施例1の(4)で使用したステンレス製反応器を窒素で置換した後、該反応器に飽和炭化水素溶剤としてエッソ石油(株)製のCRYSTOL-52を0.83dm<sup>3</sup>、トリエチルアルミニウム10.5mmol、および上記(3)で得たオレフィン重合触媒成分11gを室温で加えた後、40℃まで加熱後、エチレン1.0molを5時間かけて導入し、さらに1時間同温度にて反応させ、予備活性化触媒を得た。(オレフィン重合触媒成分1g当りエチレン2.3g反応)

【0090】実施例1の(4)で使用した、窒素置換された横型気相重合器に、500 $\mu$ m以下の重合体粒子を除去したポリエチレン粉末(平均粒径1600 $\mu$ m)を100g導入し、更に上記の予備活性化触媒をオレフィン重合触媒成分として13.4mg、およびトリエチルアルミニウム1.4mmolを添加し、次に水素0.75molを導入した後にエチレンガスを導入して75℃、重合器内圧力1.47MPaの条件下で1時間、エチレンの気相重合を行った(第1回目重合)。重合後、重合器内にポリエチレン粒子が30g残るように重合体を抜きだした後に第1回目重合と同量の各触媒成分を導入し、第1回目重合と同様の重合を繰り返した(第2回目重合)。この様な操作を更に4回繰り返した(第3回目重合~第6回目重合)。第6回目重合での重合活性は16000kg-ポリマー/kg-オレフィン重合触媒成分であり、BDは400kg/m<sup>3</sup>であった。得られたポリマーは球形で、平均粒径は2500 $\mu$ mであり、210 $\mu$ m以下の微粉ポリマーは0.02重量%であった。

【0091】以上の実施例2~3、および比較例7の製造条件および重合結果を表2に示す。

## 【0092】

## 【表2】

実施例および比較例NO.		実施例 2	比較例 7	実施例 3
固体成分 (B)	組成式 $MgCl_2 \cdot mEtOH$ mの値	5.0	5.0	4.5
	組成式 $MgCl_2 \cdot nEtOH$ nの値	1.5	4.0	2.1
固体成分 (C)	X線回折スペクトル 相対強度(注1)	0.5	測定 せず	0
	篩分け前 平均粒径( $\mu m$ )	95	128	125
	篩分け前 粒径分布スパン	1.3	1.3	1.3
	重触媒成分			
重合結果	平均粒径 ( $\mu m$ )	90	52	113
	粒径分布スパン	1.0	1.7	1.0
	重合活性 ( $kg \cdot 7E t O H / kg \cdot 触媒$ )	16800	22100	16000
	B D ( $kg/m^3$ )	420	270	400
	平均粒径 ( $\mu m$ )	2310	1100	2500
	微粉重合体量(注2) (重量%)	0.01	9.60	0.02

注1  $2\theta = 7 \sim 8$ 度の新ピーク強度の、 $2\theta = 8.5 \sim 9$ 度の最大ピーク強度に対する比

注2 篩分けにより測定した、全重合体粒子に対する粒径  $210 \mu m$ 未満の微粉重合体量

### 【0093】

【発明の効果】本発明の主要な効果は、本発明の方法により得られた担体を用いて製造したオレフィン重合触媒成分をオレフィンの重合に使用した場合には、運転上の問題を発生させることなく、著しく高い重合活性をもって、オレフィン重合体を長期間にわたって安定生産することである。前述した実施例1～3で明らかのように、本発明の方法により得られた担体を用いて製造されたオレフィン重合触媒成分は耐破碎性、粒度分布の狭さにおいて優れている。特に該触媒成分を気相重合に用いた場合には、比較的粒径が大きく、微粉重合体の発生も極めて少なく、しかもかさ密度の高い重合体粒子を高重合活性でもって得ることが可能である。

【0094】一方、本発明の方法以外の方法で得られた固体成分を担体として用いて得られた触媒成分をオレフィン重合に適用すると、微粉重合体の発生や重合活性が低い等の運転上の問題が生じるため、オレフィン重合体を安定して生産することが不可能である(比較例1～7)。

### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の方法を説明するための固体成分(B)の製造装置の工程図である。

\*【図2】実施例1で得られた固体成分(B)のX線回折スペクトルを示す。

【図3】実施例1で得られた固体成分(C)のX線回折スペクトルを示す。

【図4】比較例1で得られた固体成分( $MgCl_2 \cdot 7EtOH$ )のX線回折スペクトルを示す。

【図5】本発明の方法を説明するためのオレフィン重合触媒成分用担体の製造工程図(フローシート)である。

### 【符号の説明】

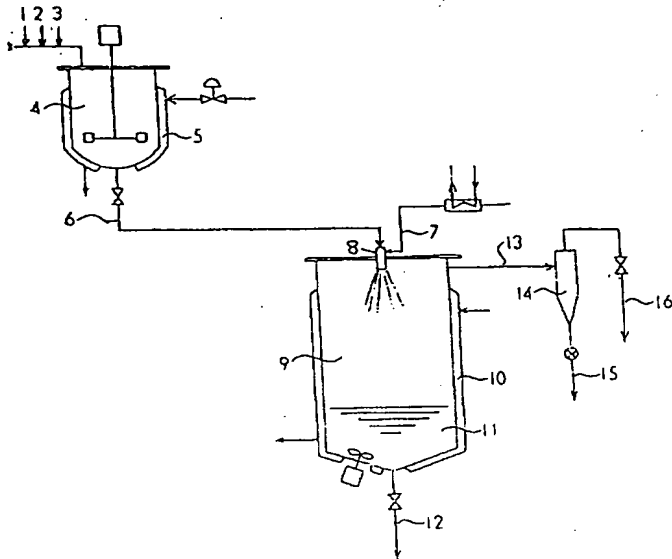
- 1：原料供給管
- 2：原料供給管
- 3：加圧窒素供給管
- 4：熔融槽
- 5：加熱ジャケット
- 6：熔融混合物(A)輸送管
- 7：加熱窒素供給管
- 8：二流体ノズル
- 9：スプレー塔
- 10：冷却ジャケット
- 11：不活性炭化水素溶剤(S1)
- 12：固体成分(B)収得配管
- 13：ガス排出管

14: サイクロン

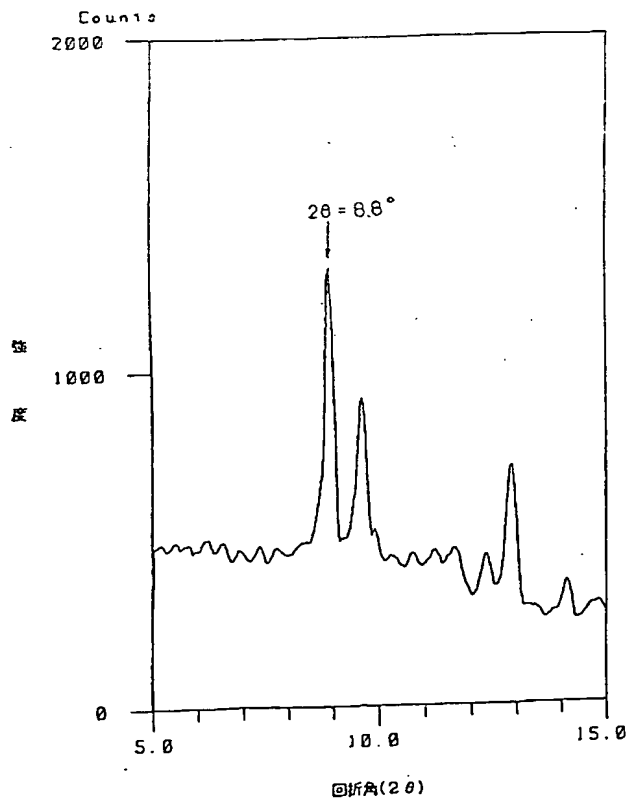
16: ガス排出管

15: ガス同伴固体成分(B) 排出管

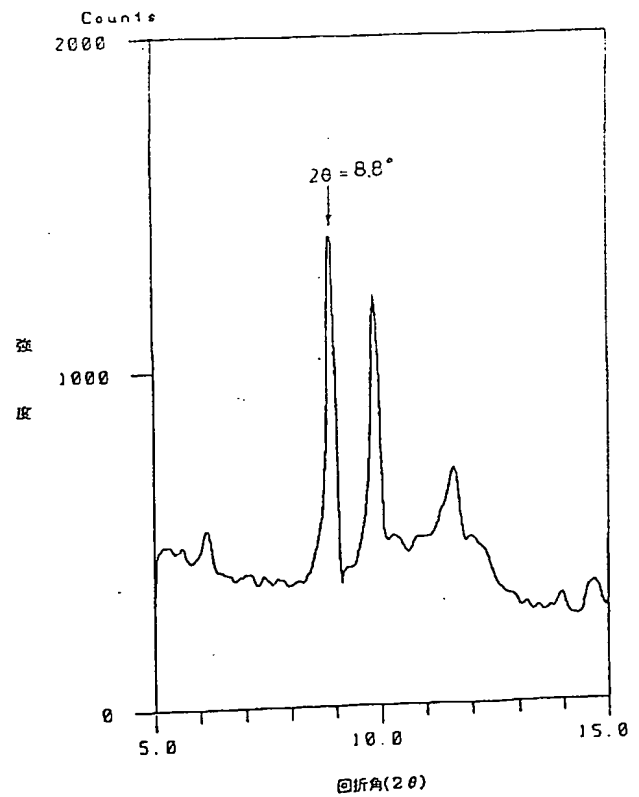
【図1】



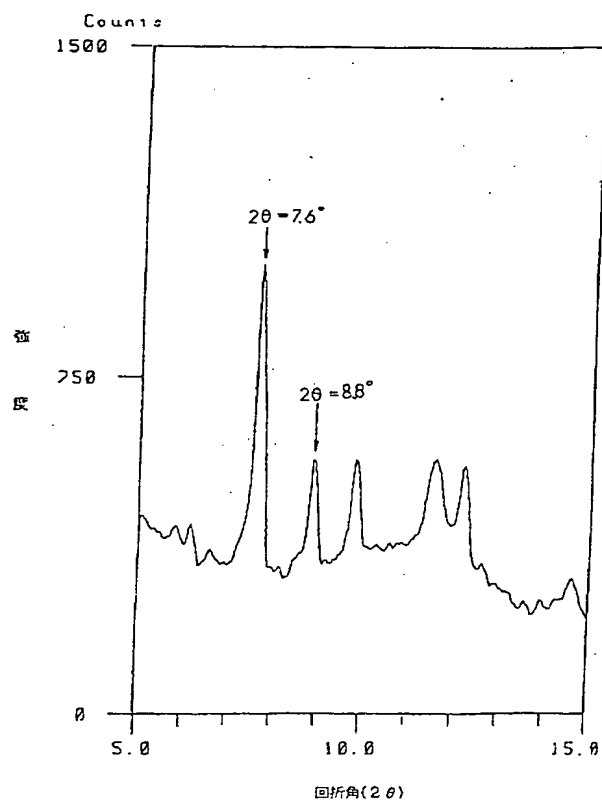
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

